

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-107147

(P2001-107147A)

(43) 公開日 平成13年4月17日 (2001.4.17)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 2 1 D 9/46	5 0 1	C 2 1 D 9/46	5 0 1 B 4 K 0 3 3
1/76		1/76	R
8/12		8/12	B
// C 2 2 C 38/00	3 0 3	C 2 2 C 38/00	3 0 3 U
38/60		38/60	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-289523

(22) 出願日 平成11年10月12日 (1999. 10. 12)

(71) 出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通 1 丁目 1 番 28 号

(72) 発明者 早川 康之

岡山県倉敷市水島川崎通 1 丁目 (番地なし) 川崎製鉄株式会社水島製鉄所内

(72) 発明者 黒沢 光正

岡山県倉敷市水島川崎通 1 丁目 (番地なし) 川崎製鉄株式会社水島製鉄所内

(74) 代理人 100059258

弁理士 杉村 暁秀 (外 2 名)

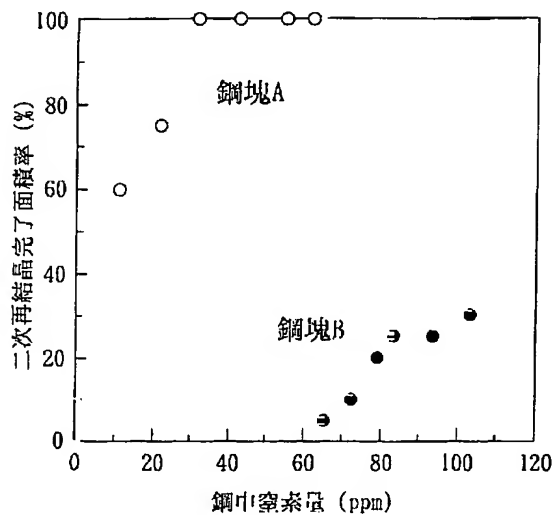
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 方向性電磁鋼板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 インヒビターを使用した場合に懸念された、熱延前的高温スラブ加熱や二次再結晶後の高温純化焼鈍に付随する種々の問題を有利に回避した、方向性電磁鋼板の有利な製造方法を提案する。

【解決手段】 方向性電磁鋼板の製造に際し、鋼中の不純物であるAlを 100 ppm未満、またSe, S, OおよびNをそれぞれ 30ppm以下に低減すると共に、一次再結晶完了後、最終仕上焼鈍時に鋼板温度が 850℃に到達するまでの間に、鋼中窒素量を 30ppm以上に増加させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 C: 0.12wt%以下, Si: 2.0 ~ 8.0 wt% および Mn: 0.005 ~ 1.0wt% を含有し、かつ Al を 100 ppm 未満、Se, S, O および N をそれぞれ 30ppm 以下に低減した成分組成になる鋼スラブを、熱間圧延し、必要に応じて熱延板焼鈍を施したのち、1回または中間焼鈍を挟む2回以上の冷間圧延を施し、ついで一次再結晶焼鈍を施したのち、必要に応じて焼鈍分離剤を塗布してから、最終仕上焼鈍によって二次再結晶を生じさせる、一連の工程からなる方向性電磁鋼板の製造方法において、一次再結晶完了後、最終仕上焼鈍工程において鋼板温度が 850℃ に到達するまでの間に、鋼中窒素量を 30ppm 以上に増加させることを特徴とする方向性電磁鋼板の製造方法。

【請求項2】 鋼中窒素量の増加手段が、最終仕上焼鈍時の窒素分圧を高めること、焼鈍分離剤中に窒化能のある化合物を添加すること、一次再結晶完了後、窒化能のある雰囲気中で焼鈍を行うことのいずれかまたはそれらの組み合わせであることを特徴とする請求項1記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

【請求項3】 一次再結晶焼鈍後の鋼板表面の酸素目付量を、片面当たり 1.0 g/m<sup>2</sup> 以下とすることを特徴とする請求項1または2記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

【請求項4】 最終冷延前の平均結晶粒径を 150μm 以下、かつ最終冷延圧下率を70%以上91%以下として、{110} <001>組織を成長させることを特徴とする請求項1、2または3記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

【請求項5】 最終冷延前の平均結晶粒径を 200μm 以上、かつ最終冷延圧下率を60%以上90%以下として、{100} <001>組織を成長させることを特徴とする請求項1、2または3記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

【請求項6】 鋼中に、さらに Ni: 0.01~1.50wt%, S: 0.01~0.50wt%, Sb: 0.005 ~ 0.50wt%, Cu: 0.01 ~ 0.50wt%, Mo: 0.005 ~ 0.50wt% および Cr: 0.01~1.50wt% のうちから選んだ少なくとも一種を含有させることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、主として電力用変圧器の鉄心材料に用いられる方向性電磁鋼板の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 方向性電磁鋼板の製造に際しては、インヒビターと呼ばれる析出物を利用して最終仕上焼鈍中に二次再結晶させることが一般的な技術として使用されている。例えば、特公昭40-15644号公報に記載の AlN, MnS を使用する方法および特公昭51-13469号公報に記

載の MnS, MnSe を使用する方法等はその代表的なもので、いずれも工業的に実用化されている。また、かかるインヒビターの使用については、その他にも、CuSe と B<sub>2</sub>N を添加する技術（特公昭58-42244号公報）や、Ti, Zr, V の窒化物を使用する方法（特公昭46-40855号公報）など数多くの技術が知られている。

【0003】 これらのインヒビターを用いる方法は、安定して二次再結晶粒を発達させるのに有用な方法ではあるが、析出物を微細に分散させる必要があるため、熱延前のスラブ加熱を 1300℃ 以上の高温で行わなければならない。しかしながら、スラブの高温加熱は、加熱を実現する上での設備コストが嵩み、また熱延時に生成するスケール量も多大になるので、歩留りが低下するだけでなく、設備のメンテナンス等の問題も多くなる。

【0004】 また、結晶組織の観点からすると、このようなスラブの高温加熱は、スラブ結晶組織の過度な粗大化を引き起こすという問題がある。すなわち、スラブの結晶組織は、熱延安定方位でしかも再結晶しにくい {100} <011> 方位に集積しているため、このようなスラブ組織の粗大化は、結果的に二次再結晶を大きく阻害し、磁気特性を大きく劣化させる原因となる。

【0005】 上記の問題を解決する方法として、鋼中に Al は含有させるものの、N 量を低減することによって、スラブの高温加熱を省略し、二次再結晶前の窒化処理により (Si, Al)N を形成させ、インヒビターとして機能させることによって、二次再結晶させる方法が、特公昭62-45285号公報において提案された。この方法で良好な鉄損を得るためには、インヒビターとして機能した (Si, Al)N を鋼中から除去するために、二次再結晶完了に引き続いて 1100℃ 以上の水素雰囲気中で数時間にわたる純化焼鈍を行う必要がある。しかしながら、このような高温純化焼鈍のために、鋼板の機械強度が低下してコイルの下部が座屈し、製品の歩留りが著しく低下するという問題がある。また、純化焼鈍により、(Si, Al)N 析出物は鋼中からは除去されるものの、表面酸化被膜中からは完全には除去されず、このようにして表面に残存する (Si, Al)N 析出物は、たとえ少量であっても磁壁の移動を著しく妨害するので、鉄損の劣化を余儀なくされる。

【0006】 上記の問題を解決するために、インヒビターを使用しないで方向性電磁鋼板を製造する方法が、特開昭64-55339号、特開平2-57635号、特開平7-76732号および特開平7-197126号各公報に提案されている。これらの技術に共通していることは、表面エネルギーを駆動力として {110} 面を優先的に成長させることを意図していることである。ここに、表面エネルギー差を有効に利用するためには、表面の寄与を大きくするために板厚を薄くすることが必然的に要求される。

【0007】 例えば特開昭64-55339号公報に開示の技術では、板厚が 0.2mm 以下、特開平2-57635号公報に

開示の技術では、板厚が0.15mm以下にそれぞれ制限されている。特開平7-76732号公報に開示の技術では、板厚は制限されていないが、実施例1によると板厚：0.30mmの場合における磁束密度はB<sub>0</sub>で1.700T以下と方位集積度は極端に低い。そして、実施例中で良好な磁束密度を得られている板厚は全て0.10mmに限られている。特開平7-197126号公報に開示の技術でも、板厚は制限されていないが、この技術は50～75%の三次冷間圧延を施す技術であるため、板厚は必然的に薄くなり、実施例では0.10mm厚である。

現行使用されている方向性電磁鋼板の板厚は0.20mm以上がほとんどであるので、通常の製品を上記のような表面エネルギーを使用する方法で得ることは困難である。

【0008】また、表面エネルギーを使用するためには、表面酸化物の生成を抑制した状態で高温の最終仕上げ焼鈍を行わなければならない。例えば特開昭64-55339号公報に開示の技術では、1180℃以上の温度で、上記焼鈍の雰囲気として、真空中、不活性ガス中、水素ガス中または水素ガスと窒素ガスの混合ガス中で行うことが記載されている。特開平2-57635号公報に開示の技術では、950～1100℃の温度で、不活性ガス雰囲気、水素ガス雰囲気または水素ガスと不活性ガスの混合雰囲気、しかもこれらを減圧することが推奨されている。特開平7-197126号公報に開示の技術でも、1000～1300℃の温度で、酸素分圧が0.5 Pa以下の非酸化性雰囲気または真空中で最終仕上げ焼鈍を行っている。

【0009】上述したように、表面エネルギーを利用して良好な磁気特性を得ようとする場合、最終仕上げ焼鈍の雰囲気としては不活性ガスや水素が用いられ、さらに推奨される条件としては真空とすることであるが、高温と真空の両立は設備的に極めて難しく、コスト高となる。また、表面エネルギーを利用した場合、原理的には{110}面の選択のみが可能で、圧延方向に<001>方向が揃ったゴス粒のみの成長が選択されるわけではない。方向性電磁鋼板は、圧延方向に磁化容易軸<001>を揃えてこそ、磁気特性の向上が望めるのであるから、{110}面の選択のみでは原理的に良好な磁気特性は得られない。そのため、表面エネルギーを利用する方法で良好な磁気特性を得ることができる圧延条件や焼鈍条件は限られたものとなり、その結果、磁気特性は不安定とならざるを得なかった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の現状に鑑み開発されたもので、素材中にインヒビター成分を含有させないことにより、インヒビターを含有させた方向性電磁鋼板の製造時に生じる、熱延前的高温スラブ加熱、さらには二次再結晶後の高温純化焼鈍に付随する種々の問題を有利に回避した、方向性電磁鋼板の有利な製造方法を提案することを目的とする。また、本発明は、インヒビターを使用せず、表面エネルギーを利用した場

合に必然的に付随する、鋼板板厚の制約や二次再結晶方位集積度の劣化をも効果的に解決したものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】以下、本発明の発明経緯について説明する。さて、発明者らは、従来から、ゴス方位粒が二次再結晶する機構について鋭意研究を重ねた結果、一次再結晶組織における方位差角（隣り合う結晶の格子を重ねるのに必要な最小回転角）が20～45°である粒界が重要な役割を果たしていることを見出し、Acta Material 45巻（1997）85ページに報告した。

【0012】図1に、方向性電磁鋼板の一次再結晶直前の状態である一次再結晶組織を解析し、様々な結晶方位を持つ各々の結晶粒周囲の粒界について、粒界方位差角が20～45°である粒界の全体に対する割合（%）を調査した結果を示す。図1において、結晶方位空間はオイラー角（ $\Phi_1$ ,  $\Phi$ ,  $\Phi_2$ ）の $\Phi_2 = 45^\circ$ 断面を用いて表示しており、ゴス方位など主な方位を模式的に表示している。同図によれば、ゴス方位粒周囲において、方位差角が20～45°である粒界の存在頻度が最も高い（約80%）ことが分かる。

【0013】方位差角：20～45°の粒界は、C.G.Dunnらによる実験データ（AIME Transaction 188巻（1949）P. 368）によれば、高エネルギー粒界である。高エネルギー粒界は、粒界内の自由空間が大きく乱雑な構造をしている。粒界拡散は、粒界を通じて原子が移動する過程であるので、粒界中の自由空間の大きい高エネルギー粒界の方が粒界拡散が速い。二次再結晶は、インヒビターと呼ばれる析出物の拡散律速による成長に伴って発現することが知られている。高エネルギー粒界上の析出物は、仕上げ焼鈍中に優先的に粗大化が進行するので、優先的にピン止めがはずれて、粒界移動を開始しゴス粒が成長すると考えられる。

【0014】発明者らは、この研究をさらに発展させて、二次再結晶発現のための本質的要因は、一次再結晶組織中の高エネルギー粒界の分布状態にあり、インヒビターの役割は、高エネルギー粒界と他の粒界の移動速度差を生じさせることにあることを突き止めた。従って、この理論に従えば、インヒビターを用いなくとも、粒界の移動速度差を生じさせることができれば、二次再結晶させることが可能となる。

【0015】鋼中に存在する不純物元素は、粒界特に高エネルギー粒界に偏析し易いため、不純物元素を多く含む場合には、高エネルギー粒界と他の粒界の移動速度に差がなくなっているものと考えられる。従って、素材の高純度化によって、このような不純物元素の影響を排除してやれば、高エネルギー粒界の構造に依存する本来的な移動速度差が顕在化して、ゴス方位粒の二次再結晶が可能になることが期待される。

【0016】以上の考察に基づいて、さらに研究を進めた結果、発明者らは、インヒビター成分を含まない成分

系において、素材の高純度化と、一次再結晶完了後、最終仕上焼鈍時の鋼板温度が 850℃に到達するまでの間に鋼中窒素量の増加を図ることによって、二次再結晶が効果的に生じることを全く新規に知見し、本発明を完成させるに至ったものである。

【0017】すなわち、本発明の要旨構成は次のとおりである。

1. C : 0.12wt%以下、Si : 2.0 ~ 8.0 wt%およびMn : 0.005 ~ 1.0 wt%を含有し、かつAlを 100 ppm未満、S、e、S、OおよびNをそれぞれ 30ppm以下に低減した成分組成になる鋼スラブを、熱間圧延し、必要に応じて熱延板焼鈍を施したのち、1回または中間焼鈍を挟む2回以上の冷間圧延を施し、ついで一次再結晶焼鈍を施したのち、必要に応じて焼鈍分離剤を塗布してから、最終仕上焼鈍によって二次再結晶を生じさせる、一連の工程からなる方向性電磁鋼板の製造方法において、一次再結晶完了後、最終仕上焼鈍工程において鋼板温度が 850℃に到達するまでの間に、鋼中窒素量を 30ppm以上に増加させることを特徴とする方向性電磁鋼板の製造方法。

【0018】2. 鋼中窒素量の増加手段が、最終仕上焼鈍時の窒素分圧を高めること、焼鈍分離剤中に窒化能のある化合物を添加すること、一次再結晶完了後、窒化能のある雰囲気焼鈍を行うことのいずれかまたはそれらの組み合わせであることを特徴とする上記1記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

【0019】3. 一次再結晶焼鈍後の鋼板表面の酸素目付量を、片面当たり 1.0 g/m<sup>2</sup> 以下とすることを特徴とする上記1または2記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

【0020】4. 最終冷延前の平均結晶粒径を 150μm以下、かつ最終冷延圧下率を70%以上91%以下として、{110} <001>組織を成長させることを特徴とする上記1、2または3記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

【0021】5. 最終冷延前の平均結晶粒径を 200μm以上、かつ最終冷延圧下率を60%以上90%以下として、{100} <001>組織を成長させることを特徴とする上記1、2または3記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

【0022】6. 鋼中に、さらにNi : 0.01~1.50wt%、Sn : 0.01~0.50wt%、Sb : 0.005 ~ 0.50wt%、Cu : 0.01~0.50wt%、Mo : 0.005 ~ 0.50wt%およびCr : 0.01~1.50wt%のうちから選んだ少なくとも一種を含有させることを特徴とする上記1~5のいずれかに記載の方向性電磁鋼板の製造方法。

【0023】この発明は、インヒビター成分を含有しない素材を用いており、結晶粒界における析出物や不純物を排除する点で従来の二次再結晶手法と全く逆の思想であり、また表面エネルギーを利用する技術とも異なるので、鋼板表面に酸化物が存在しても二次再結晶を生じさせることが可能である。

## 【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明を成功に導くに至った実験結果について説明する。

### 実験1

C : 0.007 wt%、Si : 3.44wt%およびMn : 0.054 wt%を含有し、かつ不純物元素をN : 5 ppm、Al : 15 ppm、Se : 3 ppm、S : 18 ppm、O : 10 ppmまで低減した鋼AおよびC : 0.005 wt%、Si : 3.33wt%、Mn : 0.062 wt%、N : 0.0090wt%を含有し、不純物元素をAl : 15 ppm、Se : 3 ppm、S : 18 ppm、O : 10 ppmまで低減した鋼Bのスラブをそれぞれ、連続製造にて製造した。ついで、1120℃に加熱後、熱間圧延により 2.7mm厚の熱延板としたのち、1020℃の窒素雰囲気中で30秒間均熱した後、急冷した。ついで、冷間圧延を行って0.35mmの最終板厚に仕上げたのち、雰囲気露点が-20℃の乾燥Ar雰囲気で 920℃、15秒間の一次再結晶焼鈍を施した。

【0025】ついで、最終仕上焼鈍を、20℃/hの速度で1050℃まで昇温する方法で行った。この時、仕上焼鈍時における窒素分圧を種々に変化させる実験を行った。その結果、鋼Aでは、窒素分圧がほぼ10%以上の条件で行った時に鋼板全面に二次再結晶が生じたが、鋼Bでは、どのような窒素分圧でも二次再結晶は生じなかった。

【0026】この知見を基に、さらに研究を進めた結果、Si、Mn以外の不純物元素、特にN、Al、Se、Sなどのインヒビター形成元素とOを低減した高純度の素材を用い、一次再結晶完了後、最終仕上焼鈍時の鋼板温度が 850℃に到達するまでの間に、鋼中窒素量を適切に増加させることによって、二次再結晶が効果的に発現することが新たに究明された。

【0027】図2に、最終仕上焼鈍時に鋼板の温度が 850℃に到達した時点で試料を取り出して調査した鋼中窒素量と最終仕上焼鈍終了後の鋼板の二次再結晶完了面積率との関係について調べた結果を示す。同図に示したとおり、鋼Aでは、鋼中窒素量が 30ppm以上の範囲で二次再結晶完了面積率が 100%となっている。これに対し、素材段階からNを含有している鋼Bでは、鋼中に窒素が存在していても、二次再結晶が完了していない。

【0028】次に、発明者らは、さらに安定した二次再結晶条件を見出すべく、一次再結晶焼鈍条件について鋭意検討を加えた。

### 実験2

すなわち、上述の実験1における鋼Aのスラブを用いて、同じ工程で冷間圧延まで終了させた後、一次再結晶焼鈍の雰囲気酸化性を種々に変化させる実験を行った。最終仕上焼鈍は、露点：-20℃の窒素雰囲気において20℃/hの速度で1050℃まで加熱して終了させた。この実験により、一次再結晶焼鈍後の酸素目付量を低減することにより、特に良好に二次再結晶することが新たに知見された。

【0029】図3に、一次再結晶焼鈍後の酸素目付量と

二次再結晶完了面積率および二次再結晶粒径との関係について調べた結果を示す。同図に示したとおり、酸素目付量が1.0 g/m<sup>2</sup>以下で二次再結晶完了率が100%となり、また二次再結晶粒は酸素目付量が少なくなるほど大きくなり、良好に二次再結晶することが判明した。

【0030】さらに、発明者らは、インヒビターを含有しない高純度素材を用いて、二次再結晶により得られる集合組織と冷延工程との関係を明らかにすべく、以下のような実験を行った

#### 実験3

C: 0.022 wt%, Si: 3.32wt%およびMn: 0.050 wt%を含み、かつ不純物元素をAl: 39 ppm, Se: 6 ppm, S: 13 ppm, O: 10 ppm, N: 5 ppmまで低減した鋼スラブを、連続鍛造にて製造した。ついで、1050℃に加熱後、熱間圧延により2.8 mm厚の熱延板としたのち、熱延板焼鈍を水素雰囲気中にて種々の温度、均熱条件下で行った。ついで、200℃の温度の冷間圧延にて0.30mmの最終板厚に仕上げたのち、露点: 30℃の水素雰囲気中にて950℃、20秒間の一次再結晶焼鈍を行った。この時、一次再結晶焼鈍後の酸素目付量は0.4 g/m<sup>2</sup>であった。その後、窒素中にて10℃/hの速度で1020℃まで昇温する最終仕上焼鈍を行った。この実験では、最終仕上焼鈍時の鋼板温度が850℃に到達した時の鋼中窒素量は40~60 ppmの範囲であり、また全ての熱延板焼鈍条件で二次再結晶を100%完了させることができた。

【0031】この実験で得られた二次再結晶組織について調査したところ、最終冷延前の粒径と二次再結晶組織の間には密接な関連があることが見い出された。図4に、二次再結晶方位における、ガス組織{110}<001>とキューブ組織{100}<001>の存在頻度を示す。なお、いずれも、理想方位からの方位差角が15°以内である二次再結晶粒の面積率で表示した。同図によれば、冷延前粒径が150μm以下と小さい場合にはガス組織が、一方冷延前粒径が200μm以上と大きい場合にはキューブ組織がそれぞれ発達することが全く新たに知見された。

【0032】ガス組織は、一方向性電磁鋼板として主に変圧機用の鉄心材料として、一方キューブ組織は、二方向性電磁鋼板として主に大型発電機やモーターの鉄心材料として有用な結晶方位であり、これらの異なる方向性電磁鋼板を同一の素材を用いて、容易に制御できる冷延前粒径を調整することによって製造できる点は、従来にない全く新規な技術であると言える。

【0033】さらに、高度に集積したガス組織およびキューブ組織を得るべく、冷延圧下率について調査した結果を、図5、図6に示す。図5は、冷延前の粒径が98μmのものについて、冷延圧下率と製品板の圧延方向の磁束密度との関係を示したものの、一方図6は、冷延前の粒径が222μmのものについて、冷延圧下率と製品板の圧延方向および圧延直角方向の平均磁束密度との関係を示

したものである。図5によれば、冷延前粒径が98μmの場合、冷延圧下率が70%以上、91%以下の範囲で好適にガス組織が発達し、圧延方向の磁束密度 $B_0$ が1.80T以上という良好な特性値が得られている。一方、図6によれば、冷延前粒径が222μmの場合、冷延圧下率が60%以上、90%以下の範囲で好適にキューブ組織が発達し、圧延方向と圧延直角方向の平均磁束密度 $B_{50}$ が1.825T以上という良好な特性値が得られている。

#### 【0034】

【作用】インヒビター成分を含まない成分系において、素材を高純度化すると共に、最終仕上焼鈍時の鋼板温度が850℃に到達するまでの間に鋼中窒素量を30ppm以上に増加させることによって、良好な二次再結晶が生じ、高い磁束密度が得られる理由については、必ずしもまだ明確に解明されたわけではないが、発明者らは以下のように考えている。本発明におけるインヒビターを含まない高純度材では、粒界の動き易さは粒界構造を反映したものであると考えられる。この点、不純物元素は、粒界特に高エネルギー粒界に優先的に偏析し易いため、不純物元素を多く含む場合には、高エネルギー粒界と他の粒界との移動速度に差がなくなるものと考えられる。素材の高純度化によって、そのような不純物元素の影響を排除すれば、高エネルギー粒界の移動速度の優位性が生じて、ガス方位粒の二次再結晶が可能になるものと推定される。

【0035】また、微量Nの影響については次のように考えている。本発明における一次再結晶完了後、最終仕上焼鈍時の鋼板温度が850℃に到達するまでに増加した窒素の存在形態は、Al, B, Nb, V等のインヒビター形成元素を含んでいないこと、また唯一の窒化物形成元素と考えられる窒化珪素は800℃以上の高温では安定して存在できないことを考慮すると、850℃以上の温度域では、ほぼ固溶して作用を及ぼしているものと考えられる。素材の高純度化により粒界移動は促進されるために、一次再結晶後の粒径はインヒビターの存在する場合と比較して5~10倍の30~100μm程度になる。再結晶完了後、最終仕上焼鈍時の鋼板温度が850℃に到達するまでにN量を増加させない場合には、850℃以上の粒界移動が可能となる温度域で粒成長が抑制されず、二次再結晶の駆動力としての粒界エネルギーが不足しがちになるため、二次再結晶が起こらないものと考えている。固溶窒素の効果は、粒成長を抑えて、二次再結晶の駆動力を確保する効果であると推定している。また、最終仕上焼鈍時の850℃到達までに窒素量を増加させることが肝要な理由については、粒界移動が開始する温度域以下において速い粒界拡散により、粒界を選択的に窒化して粒界移動を抑制する必要があるためであると推定している。

【0036】なお、本発明の技術は、特公昭62-45285号公報に開示のような素材成分にAlを含有させ二次再結

晶前までに窒化処理を施すことによって二次再結晶させる方法とは、次の点で異なる。すなわち、窒化後の窒素の存在形態は、特公昭62-45285号公報に開示の技術の場合、(Si,Al)Nという析出状態で存在し、さらに鋼中における窒化物の分布はほぼ一様であり、粒界、粒内における差異は小さい。また、素材成分にAlを含有させ二次再結晶前までに窒化処理を施すことにより二次再結晶させる方法において形成される(Si,Al)N析出物をインヒビターとして機能させるためには、素材段階でMnSまたはMnSeをインヒビターとしてAlNと併用する従来技術の場合に必要とされる60~100ppmのN量よりもさらに多い量が必要とされている。例えば、特公昭62-45285号公報の例では、850℃における窒化量は148ppm、145ppm(同公報第7頁左欄第13行)であり、また特開平5-15631号公報には、N量を0.01wt%(100ppm)以上含有させることが明記されている。

【0037】これに対し、本発明では、固溶窒素を主に活用することから、Nの必要量は30ppm程度で十分である。本技術では、素材中に予めNを含有させている場合には二次再結晶が起こらないので、素材中におけるNの混入は極力低減しなければならない。一次再結晶焼鈍前からNが30ppm以上存在している場合には、鋼中に窒化珪素の析出物が生成しており、一次再結晶完了後、最終仕上焼鈍の途中でN量を増加させた場合には、再結晶焼鈍前から存在している窒化珪素の析出物を核として新たに窒化珪素が析出し、粒界における選択窒化が起きなくなると推定される。粒界における選択窒化が起こらない場合には、30ppm程度の窒素量では粒成長の抑制効果が不足するだけでなく、高温で窒化珪素は(Si,Al)N析出物に比較して不安定であるので、たとえ80ppm程度窒素が存在していても二次再結晶が起こらないものと推定される。

【0038】さらに、固溶窒素は、製品板中に残留していても、窒化析出物と異なり磁壁移動に対する障害とはならないので、高温純化焼鈍を施して特に除去する必要がない。それ故、本発明では、二次再結晶の完了あるいはフォーステライト被膜の形成時点で、最終仕上焼鈍を終了することができ、生産性の向上というまでもなく、設備の簡略化、さらには高温焼鈍時におけるコイル下部の座屈防止を実現できる点で、従来技術よりもはるかに優れている。

【0039】また、本発明の技術は、次の点で表面エネルギーを利用する技術に対して優位性を持つ。まず、粒界エネルギーを駆動力とした二次再結晶であるので、板厚の制限がない。例えば、板厚が1mm以上のものも二次再結晶が可能であり、そのような板厚の厚い製品は鉄損値は劣化するものの、透磁率が高いので磁気シールド材として使用することができる。また、表面酸化物が生成している状態で850~950℃という一般的な熱処理が施される温度での二次再結晶が可能である。さらに、最終

仕上焼鈍の雰囲気も真空や高価な不活性ガスを用いる必要がなく、最も通常的に用いられている安価な窒素を主体として行うことができる。

【0040】次に、本発明において、素材スラブの成分組成を前記の範囲に限定した理由について説明する。

C:0.12wt%以下

Cは、二次再結晶の発現自体には影響を及ぼさないが、含有量が0.12wt%を超えると熱延板での $\alpha$ 相の生成量が増え、その結果、再結晶焼鈍での集合組織の発達に悪影響を与えて二次再結晶方位の集積度を低下させるだけでなく、一次再結晶焼鈍時に磁気時効を起こさない範囲である50ppm以下に低減することが困難になるので、C量は0.12wt%以下に制限した。

【0041】Si:2.0~8.0wt%

Siは、電気抵抗を高め、鉄損を改善する有用元素であるが、含有量が2.0wt%に満たないとその効果に乏しく、また $\alpha$ 変態を生じ、熱延組織が大きく変化する他、最終仕上焼鈍において変態し、良好な磁気特性を得ることができない。一方、Si量が8.0wt%を超えると、製品の二次加工性が悪化し、さらに飽和磁束密度も低下するので、Si量は2.0~8.0wt%の範囲に制限した。

【0042】Mn:0.005~1.0wt%

Mnは、熱間加工性を良好にするために必要な元素であるが、0.005wt%未満ではその添加効果に乏しく、一方1.0wt%を超えると磁束密度が低下するので、Mn量は0.005~1.0wt%の範囲に制限した。

【0043】Al:100ppm未満、Se、S、OおよびN:30ppm以下

これらの元素はいずれも、二次再結晶の発現を阻害し、しかも地鉄中に残存して鉄損を劣化させる有害元素である。そこで、Alは100ppm未満、またSe、S、OおよびNはいずれも30ppm以下(望ましくは20ppm以下)に低減するものとした。

【0044】以上、必須成分および抑制成分について説明したが、本発明ではその他、以下に述べる元素を適宜含有させることができる。まず、磁束密度を向上させるためにNiを添加することができる。しかしながら、添加量が0.01wt%に満たないと磁気特性の向上量が小さく、一方1.50wt%を超えると二次再結晶粒の発達が不十分で満足いく磁気特性が得られないので、添加量は0.01~1.50wt%とする。また、鉄損を向上するために、Sn:0.01~0.50wt%、Sb:0.005~0.50wt%、Cu:0.01~0.50wt%、Mo:0.005~0.50wt%、Cr:0.01~1.50wt%を添加することができる。これらの元素はいずれも、上記の範囲より添加量が少ない場合には鉄損改善効果がなく、一方添加量が多い場合には二次再結晶粒が発達しなくなり鉄損の劣化を招く。

【0045】次に、本発明の製造条件について説明する。上記の好適成分組成に調整した溶鋼を、通常、造塊法や連続鋳造法によりスラブとする。また、直接鋳造法



を用いて 100mm以下の厚さの薄鉄片を直接製造してもよい。スラブは、通常の方法で加熱して熱間圧延するが、鋳造後、加熱せずに直ちに熱延に供してもよい。また、薄鉄片の場合には、熱間圧延を行っても良いし、熱間圧延を省略してそのまま以後の工程に進めてもよい。スラブ加熱温度は、素材成分にインヒビター成分を含まないので、熱間圧延が可能な最低温度の1100℃程度で十分である。

【0046】について、必要に応じて熱延板焼鈍を施したのち、必要に応じて中間焼鈍を挟む1回以上の冷延を施し、しかるのち一次再結晶焼鈍を行う。熱延板焼鈍は、磁気特性の向上に有用である。同様に、中間焼鈍を冷間圧延の間に挟むことは、磁気特性の安定化に有用である。しかしながら、いずれも生産コストを上昇させることになるので、経済的観点および一次再結晶粒径を適正範囲にする必要から、熱延板焼鈍や中間焼鈍の取捨選択および焼鈍温度と時間が決定される。なお、最終冷間圧延後あるいは一次再結晶焼鈍後に、浸珪法によってSi量を増加させる技術を併用してもよい。

【0047】について、一次再結晶完了後、必要に応じて焼鈍分離剤を塗布してから、最終仕上焼鈍に供するが、本発明では、上記の最終仕上焼鈍工程において、鋼板温度が850℃に到達するまでの間に、鋼中窒素量を30 ppm以上に増加させることが特に重要である。鋼中窒素量を増加させる方法としては、

- a) 最終仕上焼鈍時の窒素分圧を高めること、
- b) 焼鈍分離剤中に窒化能のある化合物を添加すること、
- c) 一次再結晶完了後、窒化能のある雰囲気で焼鈍を行うこと

のいずれかまたはそれらの組み合わせが好適である。

【0048】ここに、最終仕上焼鈍時に窒素分圧を高めることにより鋼中窒素量を増加させるためには、鋼板温度が850℃に到達するまでの雰囲気中の窒素分圧を10%以上とすることが好ましい。また、焼鈍分離剤に添加する窒化能のある化合物としては、特に限定されることはないが、フェロ窒化マンガン、窒化マンガン、窒化チタンおよび窒化モリブデン等が有利に適合する。さらに、窒化能のある雰囲気についても、特に限定されることはないが、アンモニア等が有利に適合する。

【0049】上記した最終仕上焼鈍において、鋼中窒素量を30 ppm以上へと増加させる鋼板温度の上限を850℃としたのは、鋼板温度が850℃を超えると、粒界移動が開始してマトリックスの粒成長が起き、二次再結晶が不安定となり磁気特性が劣化するからである。また、この温度での窒素量が30 ppmに満たないと、固溶窒素による粒界移動の抑制効果が不十分で二次再結晶が不安定となるので、窒素量は30 ppm以上に増加させることが必要である。

【0050】最終仕上焼鈍は、二次再結晶完了温度がほ

ぼ850～1050℃の範囲であるので、この温度まで任意の速度で昇温し、この温度範囲に20時間以上滞留させて行うことが望ましい。この時、焼鈍雰囲気については、鋼中N量を増加または維持するのに必要な非酸化性雰囲気であれば良く、窒素、水素、Arやそれらの混合雰囲気などを使用することができる。

【0051】なお、一次再結晶焼鈍の雰囲気は非酸化性であれば良く、窒素、水素、Arやそれらの混合雰囲気など使用できるが、良好な二次再結晶組織を得るためには、一次再結晶焼鈍後の鋼板表面の酸素目付量を片面当たり1.0 g/m<sup>2</sup>以下とすることが好適である。一次再結晶焼鈍後の酸素目付量を低減することによって、特に良好に二次再結晶がもたらされる理由については、表層の酸化層を減少させることにより、一次再結晶完了後、最終仕上焼鈍中において容易に鋼中N量を増加できる効果が得られる他、表面酸化物が酸素の供給源として内部酸化を進行させることによって、板厚表層から発生すると考えられている二次再結晶核の形成に影響を与えていることなどが考えられる。

【0052】さらに、この発明において、二次再結晶により発達したガス組織を得るためには、最終冷延前の平均結晶粒径を150 μm以下とし、かつ最終冷延圧下率を70%以上91%以下とすることが好適であり、この範囲外では二次再結晶組織におけるガス組織の集積度が低下して圧延方向の磁束密度が低下する。また、二次再結晶により発達したキューブ組織を得るためには、最終冷延前の平均結晶粒径を200 μm以上とし、かつ最終冷延圧下率を60%以上90%以下とすることが好適であり、この範囲外では二次再結晶組織におけるキューブ組織の集積度が低下して、圧延方向と圧延直角方向の平均の磁束密度が低下する。

【0053】上記したように、最終冷延前粒径を150 μm以下とし、かつ最終冷延圧下率を70～91%とすることによって、二次再結晶によりガス組織が得られる理由としては、最終冷延前粒径を小さく抑えると共に、冷延圧下率を高くすることにより、再結晶焼鈍時に粒界からの再結晶核形成が促進され、ガス方位との方角差角が20～45°の範囲にある{111}再結晶粒が増加し、最終仕上焼鈍時に方位差角が20～45°である高エネルギー粒界の優先的移動によって、ガス方位粒が二次再結晶するのに有利な集合組織が形成されるためであると考えられる。また、最終冷延前粒径を200 μm以上とし、かつ最終冷延圧下率を60～90%とすることによって、二次再結晶によりキューブ組織(<100><001>組織)が得られる理由としては、最終冷延前粒径を大きくすると共に、冷延圧下率をやや低めにすることにより、再結晶焼鈍時に粒界からの再結晶核形成を抑制し、粒内の変形帯からの再結晶核生成を促進させ、キューブ方位との方角差角が20～45°の範囲にある{411}<148>再結晶粒およびガス方位再結晶粒を増加させ、最終仕上焼

鈍時に方位差角が $20\sim 45^\circ$ である高エネルギー粒界の優先的移動によって、キューブ方位粒が二次再結晶するのに有利な集合組織が形成されるためであると考えられる。

【0054】なお、鋼板を積層して使用する場合には、上記の最終仕上焼鈍後、鉄損を改善するために、鋼板表面に絶縁コーティングを施すことが有効である。この目的のためには、2種類以上の被膜からなる多層膜であっても良いし、また用途に応じて樹脂等を混合させたコーティングを施しても良い。

#### 【0055】

##### 【実施例】実施例1

C: 40 ppm, Si: 3.45wt%, Mn: 0.25wt%, Al: 30 ppm, Se: 4 ppm, S: 5 ppm, N: 7 ppmおよびO: 7 ppmを含み、残部は実質的にFeの組成になる鋼スラブを、連続鋳造にて製造した。ついで、 $1150^\circ\text{C}$ 、300分間のスラブ加熱後、熱間圧延により2.5mm厚の熱延板とし

たのち、 $950^\circ\text{C}$ 、60秒間の熱延板焼鈍を施し、ついで冷間圧延により0.35mmの最終板厚に仕上げた。冷間圧延前の平均粒径は $70\mu\text{m}$ であった。ついで、露点を種々に変更したAr雰囲気中にて $900^\circ\text{C}$ 、30秒間の一次再結晶焼鈍を施した後、最終仕上焼鈍を、表1に示す種々の雰囲気中にて $15^\circ\text{C}/\text{h}$ の速度で $1050^\circ\text{C}$ まで昇温する方法で行った。なお、最終仕上焼鈍の途中、鋼板温度が $850^\circ\text{C}$ に到達した時点で試料を採取して鋼中窒素量を調査した。その後、重クロム酸アルミニウム、エマルジョン樹脂、エチレングリコールを混合したコーティング液を塗布し、 $300^\circ\text{C}$ で焼き付けて製品とした。表1に、一次再結晶焼鈍時の雰囲気露点および一次再結晶焼鈍後の鋼板表面における酸素目付量ならびに最終仕上焼鈍の雰囲気、 $850^\circ\text{C}$ 到達時における鋼中窒素量および得られた製品の磁気特性について調べた結果を示す。

#### 【0056】

【表1】

No.	一次再結晶焼鈍条件		最終仕上 焼鈍雰囲気	850℃到達 時における 鋼中窒素量 (ppm)	製品板磁気特性		備 考
	雰囲気露点 ( $^\circ\text{C}$ )	酸素目付量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )			鉄 損 $W_{\text{Fe loss}}$ ( $\text{W}/\text{kg}$ )	磁束密度 $B_p$ (T)	
1	-30	0.04	窒素: 25 % 水素: 75 %	43	1.22	1.88	適合例
2	-30	0.04	窒素: 50 % 水素: 50 %	55	1.21	1.89	"
3	-30	0.04	窒素: 100%	69	1.23	1.88	"
4	-30	0.04	窒素: 25 % Ar: 75 %	40	1.24	1.87	"
5	0	0.11	窒素: 25 % 水素: 75 %	37	1.26	1.86	"
6	30	0.43	窒素: 25 % 水素: 75 %	33	1.31	1.85	"
7	-30	0.04	水素: 100%	13	1.92	1.73	比較例
8	-30	0.04	Ar: 100%	7	2.22	1.68	"
9	65	1.93	窒素: 25 % 水素: 75 %	24	1.55	1.78	"

【0057】表1に示したとおり、最終仕上焼鈍の途中、鋼板温度が $850^\circ\text{C}$ の時点で鋼中窒素量が30ppm以上となっていたものはいずれも、良好な磁気特性が得られた。特に、一次再結晶焼鈍後の酸素目付量が低い場合には、より優れた磁気特性が得られている。

#### 【0058】実施例2

表2に示す成分組成になる鋼スラブを、連続鋳造にて製造した。ついで、スラブを加熱することなく、直接熱間圧延により3.8mmに仕上げ、 $900^\circ\text{C}$ 、30秒間の熱延板焼鈍後、1回目の冷間圧延により2.0mmの中間板厚とし、ついで $950^\circ\text{C}$ 、60秒間の中間焼鈍後、最終冷間圧延により0.23mmの最終板厚に仕上げた。最終冷延前の粒径は $80\sim 120\mu\text{m}$ の範囲であった。ついで、露点が $-20^\circ\text{C}$ の水

素: 98%, アンモニア: 2%の混合雰囲気中にて、 $950^\circ\text{C}$ 、30秒間の一次再結晶焼鈍を施した後、鋼板表面に焼鈍分離剤として $\text{MgO}$ を塗布してから、最終仕上焼鈍を、乾燥水素雰囲気中にて $5^\circ\text{C}/\text{h}$ の速度で $1120^\circ\text{C}$ まで昇温する方法で行った。なお、最終仕上焼鈍の途中、鋼板温度が $850^\circ\text{C}$ に到達した時点で試料を採取して窒素量を調査した。その後、リン酸塩を主体とする無機コーティング液を塗布し、 $800^\circ\text{C}$ で平坦化焼鈍を施して製品とした。表3に、 $850^\circ\text{C}$ 到達時における鋼中窒素量および得られた製品の磁気特性について調べた結果を示す。

#### 【0059】

【表2】



No.	成分										組成				備考
	C (%)	Si (wt%)	Mn (wt%)	Al (ppm)	Se (ppm)	S (ppm)	C (ppm)	N (ppm)	Vi (wt%)	Sn (wt%)	Sb (wt%)	Cu (wt%)	Mo (wt%)	Cr (wt%)	
1	20	3.35	0.15	20	11	11	20	7	tr	tr	tr	tr	tr	tr	適合例
2	30	3.00	0.55	50	5	10	8	13	0.30	tr	tr	tr	tr	tr	"
3	70	3.23	0.10	60	9	15	13	11	tr	0.06	tr	tr	tr	tr	"
4	40	3.44	0.05	20	5	5	19	14	t:	tr	0.02	t:	tr	tr	"
5	10	3.13	2.10	10	10	9	11	10	tr	tr	tr	0.18	t:	tr	"
6	60	3.24	0.13	20	7	7	13	19	t:	t:	t:	tr	0.03	tr	"
7	20	3.20	0.30	10	13	11	11	5	tr	tr	tr	tr	tr	0.60	"
8	30	3.30	0.15	500	4	4	9	10	tr	tr	tr	t:	t:	t:	比較例
9	50	3.27	0.08	80	130	6	15	14	tr	tr	tr	tr	tr	tr	"
10	40	3.25	0.05	20	3	65	15	14	tr	tr	tr	tr	t:	t:	"
11	50	3.38	0.09	20	13	6	55	14	tr	tr	tr	tr	tr	tr	"
12	20	3.43	0.28	30	10	8	15	78	tr	tr	tr	tr	t:	tr	"

【0060】

【表3】

No.	850℃到達時における鋼中窒素量 (ppm)	磁束密度 $B_0$ (T)	鉄損 $W_{iron}$ (W/kg)	備 考
1	57	1.87	0.90	適合例
2	55	1.91	0.88	"
3	50	1.87	0.87	"
4	59	1.88	0.87	"
5	55	1.88	0.88	"
6	54	1.88	0.88	"
7	50	1.86	0.85	"
8	116	1.68	1.58	比較例
9	28	1.71	1.43	"
10	48	1.74	1.33	"
11	59	1.65	1.67	"
12	128	1.74	1.59	"

【0061】表3に示したとおり、素材として、Alが100 ppm未満で、かつSe, S, N, Oがそれぞれ30 ppm以下の鋼スラブを用いた場合には、圧延方向の磁束密度  $B_0$  が1.85T以上の優れた磁気特性の製品を得ることが

できた。

#### 【0062】実施例3

C: 230ppm, Si: 3.20wt%, Mn: 0.35wt%, Al: 70 ppm, Se: 2 ppm, S: 6ppm, N: 5 ppmおよびO: 9 ppmを含み、残部は実質的にFeの組成になる板厚: 5.5 mmの薄鋼片を、直接鋳造法で製造した。ついで、1100℃で300分間加熱したのち、熱間圧延により3.0mm厚の熱延板とした。ついで、表4に示す条件で熱延板焼鈍後、250℃の温度で冷間圧延を行い、0.50mmの最終板厚に仕上げた。この時の冷延圧下率は83%である。ついで、露点: 35℃の水素雰囲気にて950℃、30秒間の一次再結晶焼鈍を施した。この時、一次再結晶焼鈍後の鋼板表面の酸素目付量は0.4 g/m<sup>2</sup>であった。その後、鋼板表面に、焼鈍分離剤として、MgO中に5wt%のフェロ窒化マンガン含有させた分離剤を塗布してから、最終仕上焼鈍を、-30℃の乾燥水素雰囲気にて15℃/hの速度で1050℃まで昇温する方法で行った。最終仕上焼鈍の途中、鋼板温度が850℃に到達した時点で試料を採取して窒素量を調査したところ、40~60 ppmの範囲であった。表4に、熱延板焼鈍条件、最終冷延前の平均粒径および得られた製品の磁気特性について調べた結果を示す。

#### 【0063】

#### 【表4】

No.	熱延板焼鈍条件		最終 冷延前 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	製品板磁束密度						製品板鉄損		
	均熱温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	均熱時間 (秒)		$B_0$ (T)			$B_{50}$ (T)			$W_{17/50}$ (W/kg)		
				L	C	平均	L	C	平均	L	C	平均
1	1100	60	243	1.69	1.67	1.68	1.87	1.85	1.85	1.72	1.86	1.82
2	1150	60	313	1.71	1.68	1.69	1.89	1.86	1.87	1.68	1.75	1.80
3	1000	180	222	1.69	1.68	1.68	1.86	1.85	1.85	1.75	1.83	1.85
4	850	3600	213	1.69	1.67	1.69	1.86	1.85	1.86	1.79	1.85	1.89
5	1050	60	175	1.75	1.53	1.61	1.92	1.70	1.79	1.41	2.66	2.21
6	1000	60	135	1.85	1.45	1.57	1.99	1.64	1.76	0.95	3.82	2.32

【0064】表4に示したとおり、最終冷延前の粒径が150 $\mu\text{m}$ 以下の場合には、圧延方向の磁束密度が良好な製品が、一方、最終冷延前の粒径が200 $\mu\text{m}$ 以上の場合には圧延方向と圧延直角方向の平均で良好な磁気特性が得られている

#### 【0065】

【発明の効果】かくして、本発明に従い、インヒビター成分を含まない高純度素材を用いて、一次再結晶完了後、最終仕上焼鈍時に鋼板温度が850℃に到達するまでの間に、鋼中窒素量を30ppm以上に増加させることにより、最終仕上焼鈍時に効果的に二次再結晶を生じさせることができ、従って、本発明によれば、簡略された工程で磁気特性に優れた方向性電磁鋼板を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 方向性電磁鋼板の一次再結晶組織における方位差角が20~45°である粒界の存在頻度を示した図である。

【図2】 鋼板温度が850℃到達時における鋼中窒素量と二次再結晶完了面積率との関係を示したグラフである。

【図3】 一次再結晶焼鈍後の酸素目付量と二次再結晶完了面積率および二次再結晶粒径との関係を示したグラフである。

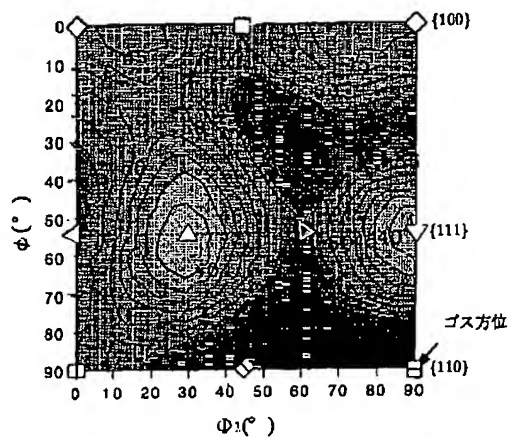
【図4】 最終冷延前の粒径とゴス組織およびキューブ組織の二次再結晶粒面積率との関係を示したグラフである。

【図5】 冷延前粒径が98 $\mu\text{m}$ のものについて、冷延圧下率と製品板の圧延方向の磁束密度との関係を示したグラフである。

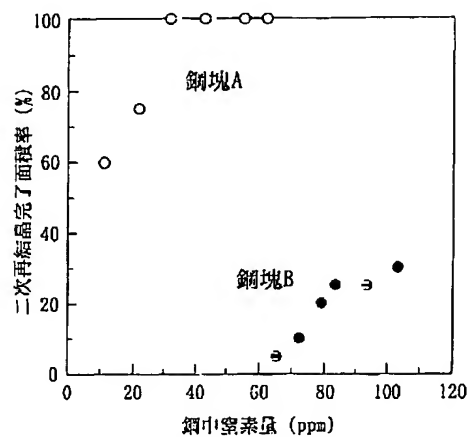
【図6】 冷延前粒径が  $222\mu\text{m}$  のものについて、冷延  
圧下率と製品板の圧延方向および圧延直角方向の平均磁

束密度との関係を示したグラフである。

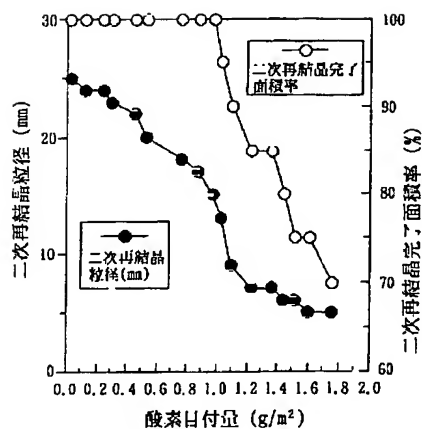
【図1】



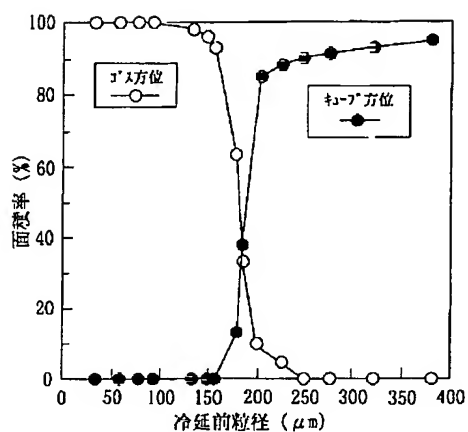
【図2】



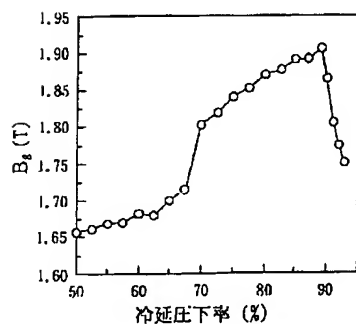
【図3】



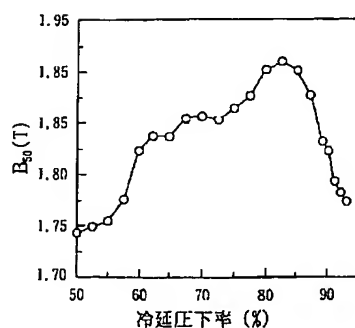
【図4】



【図5】



【図6】



(註2) 101-107147 (P2001-107147A)

フロントページの続き

Fターム(参考) 4K033 AA02 CA01 CA02 CA03 CA04  
CA07 CA09 HA06 JA07 LA01  
MA03 RA04 SA03 TA02